

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080619

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl. C07C243/28

(21)Application number : 04-257286

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.1992

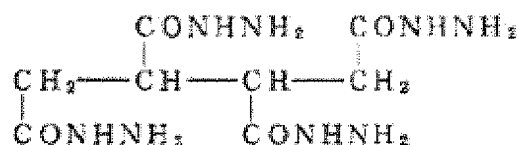
(72)Inventor : DAIMON EMIKO  
KOBAYASHI MASAHIRO

### (54) 1,2,3,4-BUTANETETRACARBOXYLIC ACID HYDRAZIDE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new compound useful as an adsorbent for formaldehyde generating from a resin such as a polyacetal or a slime controlling agent, an epoxy curing agent, a polymer dispersion curing agent, etc.

CONSTITUTION: The objective new 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid hydrazide is expressed by the formula. This compound of the formula is obtained by reacting 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid with an alcohol in the presence of, e.g. sulfuric acid, providing a 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid ester and then reacting the resultant ester with hydrazine hydrate. Since the hydrazide content based one molecule of this new compound of the formula is extremely high, formaldehyde in a formaldehyde-containing resin such as a polyacetal can efficiently be adsorbed even at a low addition ratio of this compound without causing the deterioration in mechanical properties in hot molding and processing.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80619

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 C 243/28

9160-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-257286

(22)出願日 平成4年(1992)8月31日

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 大門 恵美子

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(72)発明者 小林 正弘

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(74)代理人 弁理士 田村 巖

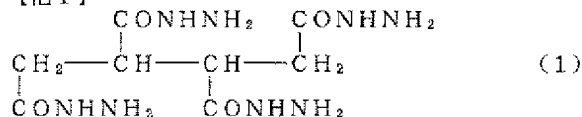
(54)【発明の名称】 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジド

(57)【要約】

【目的】 ポリアセタール等に対し、低添加量でホルムアルデヒドの吸着が可能である新規なヒドラジド化合物を提供する。

【構成】 下記式(1)で示される1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジド。

【化1】



1

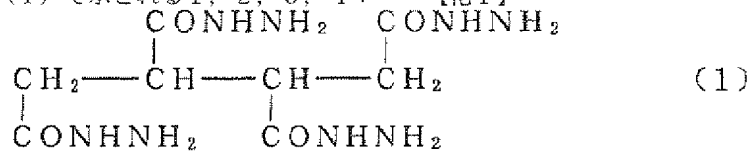
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で示される1, 2, 3, 4\*

\*ーブタンテトラカルボン酸ヒドラジド。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は例えばポリアセタール等より発生するホルムアルデヒドの吸着剤として有用な新規な1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸ヒドラジドに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリアセタール等のホルムアルデヒドを含有する樹脂は熱成型加工時、ホルムアルデヒドが放出され安全作業を困難にするとともに周辺の環境にも悪影響を及ぼすため、メラミン、アジピン酸ジヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド等がホルムアルデヒドの吸着剤として添加されている。しかし、上記のごとき添加剤ではホルムアルデヒドの吸着が弱いため、低添加量で※

※はホルムアルデヒドの吸着が不十分となり、一方、添加量を増加するとポリアセタール等の樹脂の機械的物性の低下が発生するという問題点を有していた。

【0003】

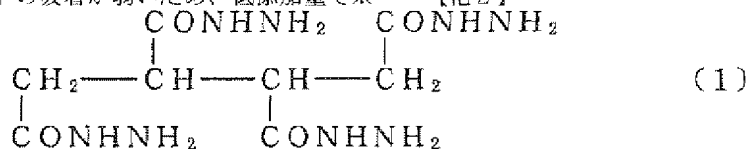
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はポリアセタール等に対し、低添加量でホルムアルデヒドの吸着が可能である新規なヒドラジド化合物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は下記式(1)で示される1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸ヒドラジドに係る。

【0005】

【化2】



【0006】本発明に係る新規ヒドラジド化合物は上記式(1)で示される1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸ヒドラジドであり、分解点235℃の白色結晶である。

【0007】本発明化合物は、例えば硫酸の存在下1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸とアルコールを反応させて1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸エステルを得、これとヒドラジンヒドラートを反応させることにより合成することができる。アルコールとしては例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の炭素数1～4のアルコールを用いることができる。

【0008】1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸とアルコールの反応は、必要に応じて攪拌しながら、還流下に行われる。1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸とアルコールの使用割合は特に制限されず広い範囲から選択できるが、通常1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸1モルに対してアルコール 300～5000ml程度、好ましくは1000～1500ml程度とすればよい。また硫酸の使用量は通常アルコール 100mlに対して0.1～20ml程度、好ましくは2～3ml程度とすればよい。反応時間も特に制限はないが、通常5～48時間程度、好ましくは20～24時間程度とすればよい。反応終了後、得られる1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸エステルは、

濾過、濃縮、再結晶などの通常の分離手段で反応混合物中から単離精製できる。本発明では、前記エステルを含む反応混合物をそのまま次の反応に供してもよく、或いはエステルを前記分離手段により単離精製して次の反応に供してもよい。

【0009】1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸エステルとヒドラジンヒドラートの反応は、必要に応じて攪拌しながら、水系にて加熱下に行われる。本反応における前記エステルとヒドラジンヒドラートの使用割合は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、通常エステル1モルに対してヒドラジンヒドラートを4～40モル程度、好ましくは6～16モル程度とすればよい。また反応温度は通常40～100℃程度、好ましくは65～75℃程度とすればよい。反応時間も特に制限はないが、通常0.5～10時間程度、好ましくは1～3時間程度で終了する。かくして得られる本発明化合物は、濾過などの分離手段で容易に反応系から単離精製できる。

【0010】本発明の新規化合物はポリアセタール等の樹脂中より発生するホルムアルデヒドの吸着剤として有用なほか、スライムコントロール剤、エポキシ硬化剤、ポリマーデイスパーション硬化剤等としても有用である。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す

る。

#### 【0012】実施例1

＜第1工程＞ 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸エステルの合成

還流冷却器、温度計及び攪拌機を備えた3つ口フラスコ中で100.2g (0.428モル) の1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸を500mlのメタノールに溶解させ、濃硫酸 10mlを加え24時間還流後メタノールを減圧濃縮し結晶を析出させた。得られた結晶を水-メタノール混合液で洗浄した後、メタノールで再結晶を行つた結果、m. p. 73~74℃の白色結晶が析出し収率は85%であつた。

＜第2工程＞ 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジドの合成

還流冷却器、温度計及び攪拌機を備えた3つ口フラスコ中に上記で得られた1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸メチルエステル 60g (0.207モル) を加え攪拌しながら水浴の温度を80℃まで上げ完全に溶解させる。水

浴の温度を70℃に保ちながら60%-ヒドラジンヒドラー ト 248g (3.31モル) を加え、1時間加熱攪拌して目的とする1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジド 57gを得た。収率94%。DTAによる分解点 235.4℃。この化合物の赤外吸収スペクトル及びNMRスペクトルを図1~2に示す。

#### 【0013】試験例1

ポリアセタール樹脂のペレットに表1に示す化合物をホルムアルデヒド吸着剤として添加して混合物を単軸押出機のパツパーに供給し、シリンダー温度 200℃にて熔融混練し、ストランドカットにより造粒ペレット化した。このペレットを、日鋼J75SSII-A射出成形機を用いてシリンダー温度 230℃において射出成形した。このテストピースの物性を表1に示した。

#### 【0014】

#### 【表1】

	機 械 物 性	1, 2, 3, 4-TCCH(a)		メラミン	ラウリン酸ヒドラジド		DDH(b)
		0.1%	0.3%		0.1%	0.3%	
引張強さ kgf/cm <sup>2</sup> JIS K 7113		1050	1020	1000	750	700	820
破断伸び % JIS K 7113		2.3	3.1	3.1	3.8	4.5	3.1
曲げ強さ kgf/cm <sup>2</sup> JIS K 7203		1500	1480	1450	1150	1100	1200
曲げ弾性率 kgf/cm <sup>2</sup> JIS K 7203		105000	102000	100000	75000	75500	85000
I ZOD(ノッチ付) kgfcm/cm JIS K 7110		4.1	4.0	4.0	4.5	4.5	4.0
成形収縮率(%)		0.51	0.54	0.51	1.2	1.3	0.95
ハンター白度		91	91	90	90	89	90
臭気(湿練時のホルマリン臭)	非常に少ない	無臭	有り	有り	少ない	少ない	少ない

(a) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジド

(b) ドデカンジオヒドラジド

## 【0015】

【発明の効果】本発明に係る新規化合物は一分子あたりのヒドラジド基含有率が極めて高いため熱成型加工時、機械的物性低下をもたらすことなく低添加率でもポリアセタール等のホルムアルデヒド含有樹脂中のホルムアルデヒドを効率的に吸着することができる。

## 【図面の簡単な説明】

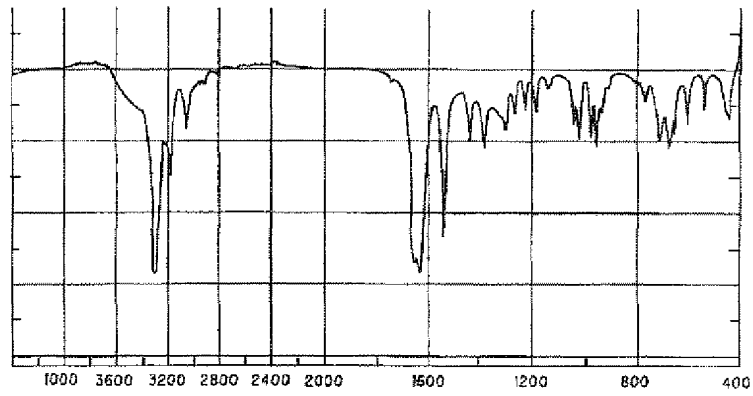
【図1】 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジドの赤外吸収スペクトルチャートである。

【図2】 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ヒドラジドのNMRスペクトルチャートである。

(5)

特開平6-80619

【図1】



【図2】

